

УДК 676.157

*М.А. Агеев, В.В. Свиридов, Н.Л. Медяник*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЧЕК ТИПОГРАФСКОЙ КРАСКИ С ВОЗДУХОМ ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ ОБЛАГОРАЖИВАНИИ МАКУЛАТУРЫ**

Показана возможность описания взаимодействия пузырьков воздуха – частица типографской краски с помощью теории ДЛФО. Впервые количественно определено влияние структурной составляющей расклинивающего давления на элементарный акт флотации.

*Ключевые слова:* дисперсные системы, воздух, пузырьки, флотация, макулатура, типографская краска.

Физико-химической основой пенной флотации крупных частиц (от 50 до 500 мкм) является прилипание пузырька (с образованием трехфазного периметра смачивания) к твердой поверхности частицы, находящейся внутри жидкости. В настоящее время в общей теории флотации при обогащении полезных ископаемых окончательно установлена решающая роль краевого угла смачивания в основном акте флотационного процесса – акте прилипания – слипания флотируемой частицы и пузырька воздуха.

Процесс флотации при облагораживании макулатуры вытекает из теоретических представлений о процессе флотации руд. Однако объяснение физико-химических процессов флотации макулатуры, как следует из научно-технической литературы, существенно отличается от флотации руд.

Так, выходным материалом при флотации макулатуры является суспензия вещества, состоящего из различных компонентов: воды – дисперсионной среды; волокна – очищенной фазы; частичек краски – отделяемой части суспензии; золы – так называемого наполнителя; раствора щелочи – средства отделения частичек краски от волокна, мыла или жирных и смоляных кислот (коллектор), растворимых и нерастворимых органических и минеральных соединений, не имеющих постоянного состава и в различном количестве; отбеливающих средств ( $H_2O_2$ ,  $Na_2SiO_3$ , комплексообразователи).

Несмотря на эти особенности и в силу чрезвычайной сложности макулатурной системы, при изучении флотации крупных частичек в качестве модельных используют представление о неполном смачивании данной частицы водной средой, т.е. образованием при соприкосновении этой частицы с пузырьком воздуха периметра смачивания – трехфазной границы раздела «твердая поверхность (частица) – водная среда – пузырек воздуха».

Особенности подготовки суспензии макулатурной массы не позволяют регулировать величину отделенных от волокна частичек типографской краски. Их размеры колеблются в пределах, указанных на рис. 1 [1]. Анализ рисунка показывает, что количество частиц типографской краски с размерами меньше 20 мкм составляет около 90 %. Тепловая энергия движения таких частиц в суспензии соизмерима с кинетической энергией, т.е. массой таких частиц можно пренебречь.

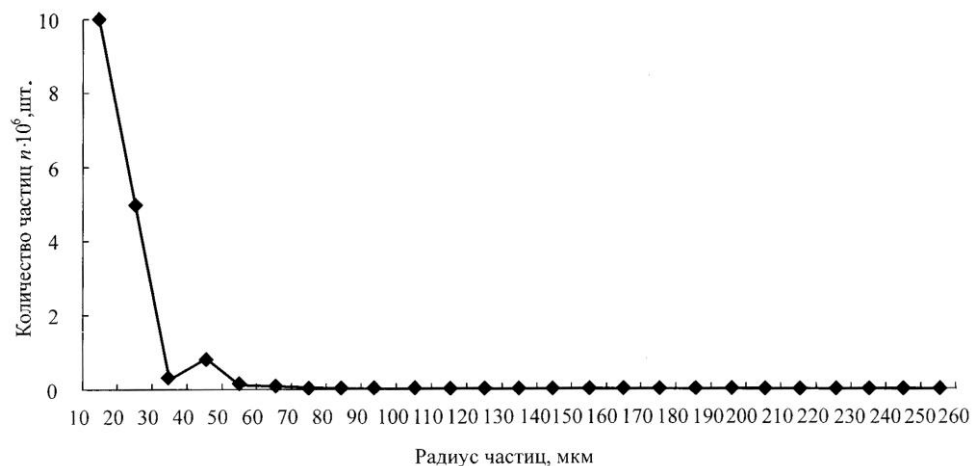


Рис. 1. Распределение частиц по размерам

В соответствии с представлениями коллоидной химии флотация может быть контактной, определяемой силами ближнего гидродинамического взаимодействия (БГВ), и бесконтактной, определяющими силами для которой являются силы дальнего гидродинамического взаимодействия (ДГВ). Для малых частиц возможна флотация бесконтактная, при которой частица закрепляется и удерживается на пузырьке без образования периметра смачивания и краевого угла. Поскольку силы отрыва для частиц размером 100 мкм в  $10^6$  раз больше, чем для частиц в 1 мкм, то и силы прилипания должны варьироваться в этих же пределах.

В зависимости от свойств поверхности малых частиц возможна флотация безреагентная, если электростатические силы частицы малы или имеются значительные различия в потенциалах поверхностей частицы и пузырька, даже если они одного знака. Часто электрические заряды пузырька и частицы совпадают или близки как по величине, так и по знаку. Возникающий барьер электростатических сил отталкивания может воспрепятствовать сближению частицы на расстояние, при котором возникает закрепление. Улучшить условия флотации в этом случае можно двумя способами:

уменьшением толщины диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) при введении в систему электролитов, что приводит к убыванию сил электростатического отталкивания;

адсорбцией поверхностно-активных веществ (ПАВ) катионного типа можно понизить отрицательный потенциал поверхности, что также приводит к коагуляции.

Таким образом, теоретической основой элементарного акта взаимодействия частицы типографской краски и пузырька воздуха при малых размерах может быть теория устойчивости дисперсных систем ДЛФО (теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека).

Согласно теории, агрегативная устойчивость электростатически стабилизируемых коллоидных систем достигается за счет сил отталкивания, превосходящих проявляющееся при сближении частиц притяжение.

Эффект наложения энергий притяжения и отталкивания в зависимости от расстояния между поверхностями взаимодействующих частиц отражают кривые потенциальная энергия–расстояние между частицами.

Устойчивость дисперсных систем в соответствии с теорией ДЛФО определяется соотношением трех основных составляющих расклинивающего давления: электростатической, обусловленной взаимным перекрытием ДЭС и дающей положительный (энергия отталкивания) вклад при сближении одноименно заряженных частиц; молекулярной, обусловленной вандер-ваальсовыми силами притяжения и вносящей, как правило, отрицательный (энергия притяжения) вклад; структурной, связанной с образованием граничных слоев растворителя с особой структурой. Последняя характерна для лиофилизированных систем и соответствует термодинамической трактовке представления об адсорбционно-сольватном барьере. Как правило, структурная составляющая имеет положительный знак. Количественная оценка последней составляющей расклинивающего давления в настоящее время затруднена, и расчет устойчивости дисперсных систем ведется на основе учета лишь электростатической и молекулярной составляющих. Однако поведение лиофилизированных дисперсных систем не всегда полно характеризуется действием электростатических сил отталкивания и молекулярного притяжения [2, 5, 10]. Значительную роль в устойчивости таких систем играют силы неэлектрической природы. Общеизвестны факты высокой устойчивости дисперсных систем при низком или отсутствующем заряде взаимодействующих поверхностей [5, 8], а иногда и различных знаков заряда. Причиной такой устойчивости чаще всего является сольватно-адсорбционный фактор стабилизации (в терминологии Дерягина [10] – структурная составляющая расклинивающего давления), обусловленный формированием на поверхности частиц граничных сольватных слоев молекул растворителя.

Вискозиметрическими, рентгеновскими, спектроскопическими и другими данными установлено наличие гидратных слоев [4] на поверхности древесных волокон, частиц наполнителя, а также других частиц, например частиц типографской краски. Эффективная толщина таких структурных пленок значительна и зависит от многих факторов (содержание резината натрия, температура, концентрация электролита и т.п.). Подтверждением

наличия сольватной оболочки на частичках типографской краски является экспериментальный факт.

Для оценки фактора стабилизации в обобщенной теории ДЛФО имеем

$$E = E_{от} + E_T, \quad (1)$$

где  $E$  – энергия взаимодействия частиц;

$E_{от}$  – силы электрического отталкивания;

$E_T$  – силы молекулярного притяжения.

Силы отталкивания складываются из двух составляющих:  $E_i$  – электростатической;  $E_c(h)$  – структурной (сольватационной) [10], являющейся функцией расстояния  $h$  между взаимодействующими поверхностями (частица краски и пузырек воздуха):

$$E_c \stackrel{\curvearrowright}{=} Ke^{-x/l}, \quad (2)$$

где  $K$  и  $l > 0$  – некоторые константы, не зависящие от  $h$ , но принимающие различные значения в различных дисперсных системах; могут зависеть от температуры и концентрации электролита [4].

Величину  $K$  связывают с ориентационной упорядоченностью дипольных молекул жидкости, а  $l$  – с соответствующей длиной корреляции. Однако эмпирические параметры  $K$  и  $l$  трудно определимы для реальных дисперсных систем в связи с тем, что для учета сольватной (структурной) составляющей необходимо определить толщину граничных слоев, а также выявить влияние заряда поверхности на константу  $K$ .

Авторами [6] выдвинуто положение, что физико-химическая природа основных факторов агрегативной устойчивости дисперсных систем может быть с наибольшей полнотой выявлена при исследовании кинетики их коагуляции в зависимости от интенсивности коагулирующего воздействия электролитов. Ими же выведена формула для расчета сольватной (структурной) составляющей:

$$\Delta E = kT \ln \left( \frac{K_6}{K_m} \right), \quad (3)$$

где  $k$  – константа Больцмана;

$T$  – температура, К;

$K_6$  – константа скорости «быстрой» коагуляции (в отсутствие электростатического барьера отталкивания);

$K_m$  – константа «медленной» скорости коагуляции (при наличии потенциального барьера отталкивания).

В соответствии с теорией Смолуховского,

$$K_6 = \frac{8kT}{3\eta}, \quad (4)$$

где  $\eta$  – вязкость раствора, Па · с.

По [7]  $K_m$  определяется как

$$K_m = K_0 e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (5)$$

где  $\Delta E/kT$  – фактор замедления коагуляции.

Уравнение (3) дает возможность экспериментально определять потенциальный барьер отталкивания, обусловленного действием структурных (сольватных) сил.

#### Методика проведения экспериментов. Расчеты

Объектом исследования являлись частицы типографской краски, выделенные из суспензии макулатурной массы методом флотации, и пузырьки воздуха. В процессе эксперимента оценивали их размеры, а также их взаимодействие.

Размеры пузырьков определяли с помощью устройства, изображенного на рис. 2, диаметр пузырька  $d_n$  рассчитывали по уравнению [11]:

$$d_n = \sqrt[3]{\frac{3}{2} D_k^2 L_n}, \quad (6)$$

где  $D_k$  – диаметр капилляра;

$L_n$  – длина пузырька в капилляре.

Для оценки влияния электролита на поверхностные свойства частиц краски и пузырьков воздуха их подвергали электрофоретическим исследованиям в среде NaOH. Для определения электрокинетического потенциала методом электрофореза раствор NaOH, содержащий частицы типографской краски, заливали в плоскопараллельную кварцевую ячейку. Для расчета  $\zeta$ -потенциала фиксировали скорость движения не менее 20 видимых частиц размером 1 ... 20 мкм. Результаты подвергали соответствующей статистической обработке.  $\zeta$ -потенциал рассчитывали по формуле Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi s i \eta}{\varepsilon u}, \quad (7)$$

где  $s$  – путь (м), пройденный частицей за время  $\tau$  (с);

$i$  – расстояние между электродами, м;

$\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная;

$u$  – напряжение, В.

В соответствии с [3],  $\zeta$ -потенциал воды и водных раство-

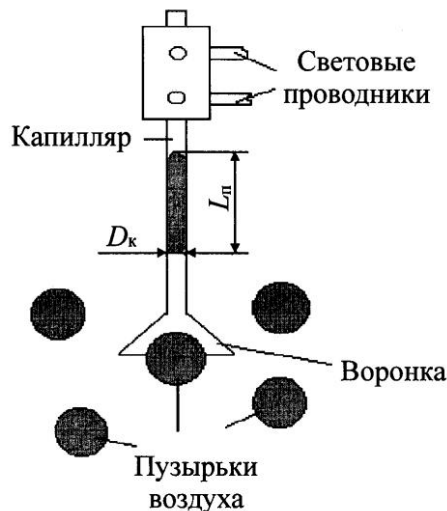


Рис. 2. Прибор для определения размеров пузырьков воздуха

ров при низких концентрациях ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) отрицательный и высокий ( $-75$  мВ), а при концентрациях, близких к  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л, становится неизмеримо малым.

Наличие взаимодействия между частицами краски и пузырьками воздуха при флотации определяли путем подсчета количества частиц краски в пене, образовавшейся на поверхности суспензии.

Расчет экспериментальных констант скорости коагуляции (взаимодействия) проводили по уравнению [7]:

$$K_m = \frac{1}{v_0 \tau_{1/2}}, \quad (8)$$

где  $v_0$  – начальное число частиц, шт./м<sup>3</sup>;

$\tau_{1/2}$  – продолжительность половинной коагуляции, с.

Продолжительность половинной коагуляции определяли по эмпирическому уравнению Геллера [9]

$$v = \frac{v_0}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)}, \quad (9)$$

число частиц  $v$  – по формуле

$$v = \frac{m}{\left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho\right)}, \quad (10)$$

где  $m$  – масса дисперсной фазы (частички краски), кг;

$\rho$  – плотность дисперсной фазы (частички краски), кг/м<sup>3</sup>.

Массу дисперсной фазы  $m$  определяли на основании того, что масса краски составляет 2 ... 3 % от массы волокна в суспензии. Для исследований использовали флотационную камеру объемом 1 л. Концентрация массы при флотации 1 %, следовательно в исследуемом объеме содержалось 10 г волокна, т.е. масса краски в суспензии 0,3 г.

Приняв степень извлечения частиц краски из суспензии 95 %, получим  $v_0 = v / 0,95$ .

Энергию взаимодействия  $E$  частиц краски с пузырьками воздуха при различных концентрациях NaOH, в соответствии с теорией ДЛФО, определяли как сумму электростатических сил отталкивания и молекулярных сил притяжения (см. формулу (1)).

Электростатические силы отталкивания рассчитывали по формуле

$$E_{от} = E_i + \Delta E, \quad (11)$$

где  $E_i$  – электростатическая составляющая сил отталкивания;

$\Delta E$  – структурная (сольватационная) составляющая сил отталкивания.

В соответствии с теорией ДЛФО, электростатическая составляющая сил отталкивания может быть определена по уравнению Фюрстенау для двух частиц радиусом  $r_1$  и  $r_2$ :

$$E_i = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 r_1 r_2 (\zeta_1^2 + \zeta_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \left\{ \frac{2\zeta_1 \zeta_2}{(\zeta_1^2 + \zeta_2^2)} \ln \frac{1 + e^{-\chi h}}{1 - e^{-\chi h}} + \ln \left[ 1 - e^{-2\chi h} \right] \right\}, \quad (12)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  
 $\varepsilon_0$  – то же в вакууме,  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ , Ф/м;  
 $r_1$  и  $r_2$  – радиусы частицы и пузырька, м;  
 $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  – потенциалы частицы и пузырька, мВ;  
 $\chi$  – параметр Дебая, м<sup>-1</sup>,

$$\chi = \sqrt{\frac{2\pi z^2 e^2 n}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}}; \quad (13)$$

$z$  – валентность;  
 $e$  – заряд электрона;  
 $n$  – количество частиц,  $n = CN$ ;  
 $C$  – концентрация раствора, моль/л;  
 $N$  – число Авагадро,  $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ ;  
 $k$  – константа Больцмана,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  
 $h$  – расстояние между частицами, м.

Структурную (сольватационную) составляющую определяли по формуле (2). Силы молекулярного притяжения рассчитывали по уравнению [3]:

$$E_m = -\frac{Ar_1 r_2}{6h(\zeta_1 + r_2)} \left[ \frac{1}{1 + 1,77P_0} \right], \quad (15)$$

где  $A$  – константа Гамакера,  $A = 1 \cdot 10^{-20}$  Дж;  
 $P_0 = \frac{2\pi h}{\lambda}$ ;  
 $\lambda = 10^{-7}$  м – лондоновская длина волны.

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

Размеры пузырьков воздуха, рассчитанные по формуле (5), а также их количественное распределение представлены на рис. 3, откуда видно, что наибольшее количество пузырьков воздуха имеют диаметр около 200 мкм.

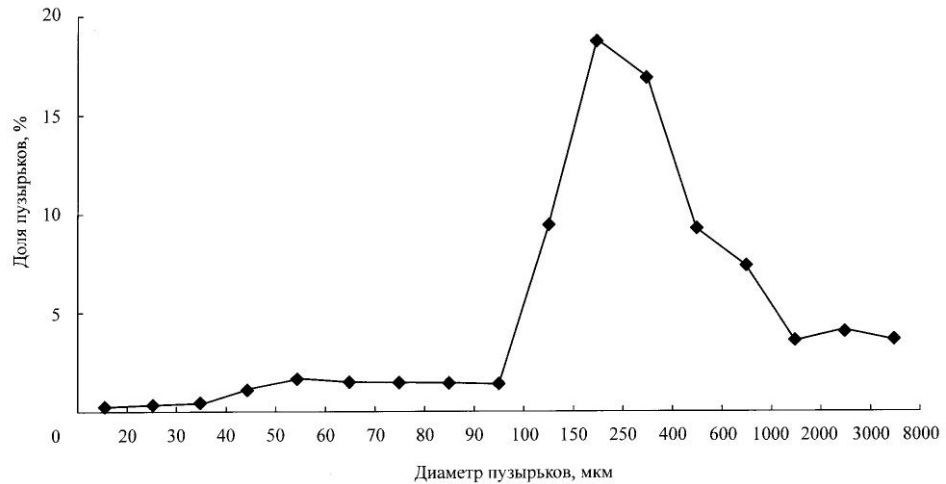
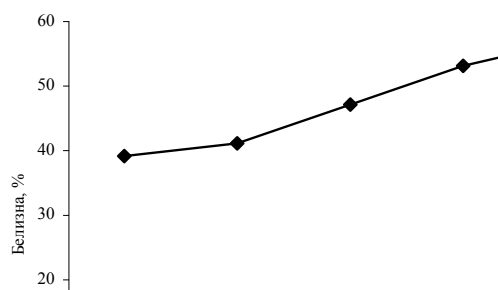
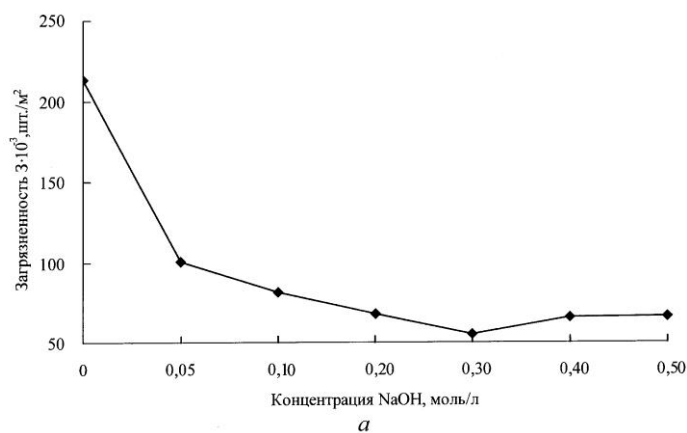


Рис. 3. Распределение пузырьков воздуха по размерам

Исходя из результатов проведенных экспериментов по извлечению частиц типографской краски (рис. 4, а, б) из суспензии макулатурной массы способом флотации, наилучшие результаты получены при концентрации щелочи 0,3 моль/л. Эту концентрацию приняли за оптимальную.

Изменение электрокинетического потенциала частиц краски в зависимости от концентрации NaOH представлено на рис. 4, в. Как видно из рис. 4, в, увеличение концентрации NaOH приводит к снижению заряда поверхности частиц краски и при оптимальной концентрации щелочи (0,3 моль/л) составляет  $-30$  мВ. Дальнейшее увеличение концентрации NaOH ведет к снижению заряда поверхности частиц краски, но эффективность флотации ухудшается. Это связано с тем, что при взаимодействии с солями жесткости, содержащимися в воде, образуется нерастворимый осадок в виде хлопьев, которые препятствуют процессу флотации. Кроме этого, NaOH омыляет связующие вещества краски (смоляные и жирные кислоты),

9\*





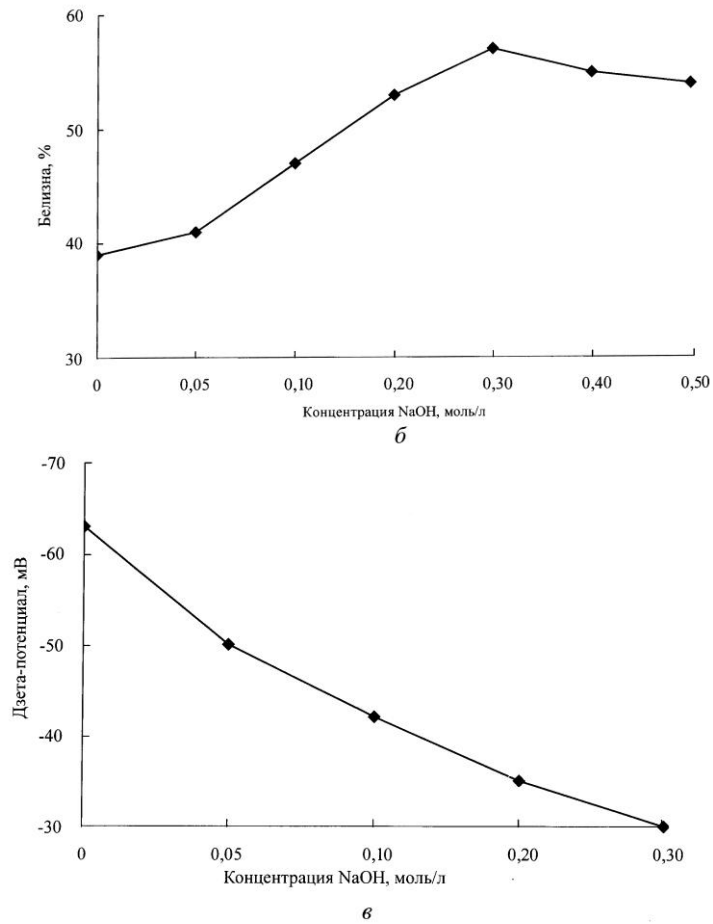


Рис. 4. Зависимость загрязненности (З) частицами краски размером 1...20 мкм (а), белизны (б) отливок и электрокинетического потенциала ( $\xi$ -потенциала) частиц краски (в) от концентрации NaOH

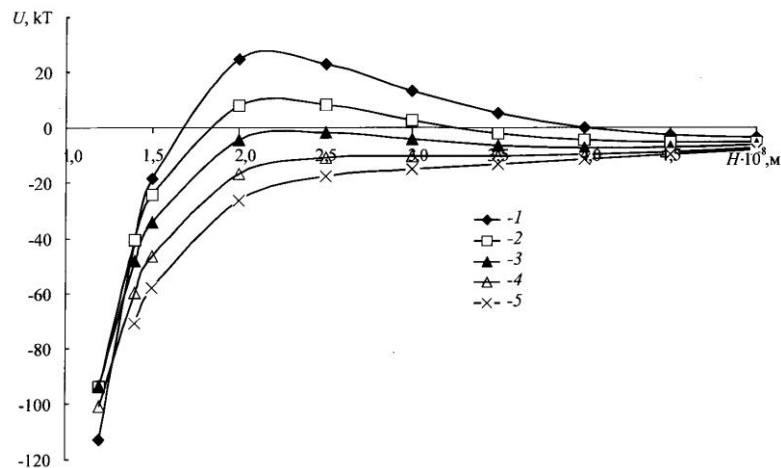


Рис. 5. Потенциальная энергия взаимодействия частиц краски и пузырьков воздуха при различной концентрации и  $\zeta$ -потенциале частицы: 1 –  $\zeta$ -потенциал = 63 мВ; 2 – 50; 3 – 42; 4 – 35; 5 – 30 мВ ( $\zeta$ -потенциал пузырька воздуха 7 мВ)

пена становится более подвижной и легкой. Частицы краски хуже удерживаются в такой пене и выпадают обратно в волокнистую суспензию, увеличивая ее загрязненность (см. рис. 4, а). Снижение белизны связано с воздействием щелочи на волокна. При повышении концентрации щелочи волокна начинают желтеть – белизна снижается.

На основании исследований по определению  $\zeta$ -потенциала пленки методом электроосмотического переноса жидкости, стабилизированной раствором NaOH при концентрациях 0,05 ... 3,00 моль/л,  $\zeta$ -потенциал составлял – 7 мВ, что не противоречит [3]. Исходя из этого,  $\zeta$ -потенциал на границе поверхности водный раствор–пузырек воздуха принят равным –7 мВ.

На рис. 5 представлены результаты расчетов потенциальной энергии взаимодействия по уравнениям (10)–(15) для частиц типографской краски и пузырьков воздуха при различных концентрациях NaOH. В качестве исходных данных использовали:  $A = 1 \cdot 10^{-20}$  Дж;  $r$  (частицы) = 20 мкм;  $r$  (пузырька) = 100 мкм; значения  $\zeta$ -потенциалов согласно рис. 4, в. Анализ полученных потенциальных энергий взаимодействия показал отсутствие барьера отталкивания при концентрации щелочи 0,3 моль/л и  $\zeta = -30$  мВ, что подтверждает результаты флотации (см. рис. 4 а, б).

Константа «быстрой» коагуляции, рассчитанная по уравнению (4),  $K_6 = 1,047 \cdot 10^{-17}$  м<sup>3</sup>/с. Согласно теоретическим представлениям, локальное гидродинамическое взаимодействие препятствует режиму коагуляции, вследствие чего константу скорости «быстрой» коагуляции следует уменьшить в два раза [6], т.е.  $K_6 = 5,235 \cdot 10^{-18}$  м<sup>3</sup>/с.

При определении энергетического барьера, связанного с действием структурных сил, определяемых по уравнениям (2), (7)–(9) при концентрации щелочи 0,3 моль/л,  $\Delta E$  составила 9 кТ.

Таким образом, нами подтверждена возможность использования теории ДЛФО для расчета процесса флотации мелких ( $r < 10$  мкм) частиц типографской краски. Установлено, что флотацией таких частиц можно управлять, изменяя концентрации химических реагентов, участвующих в процессе. Нами впервые рассчитана сольватационная составляющая расклинивающего давления и ее влияние на взаимодействие в системе частица–пузырек.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агеев М.А. / М.А. Агеев: дис. ... канд. техн. наук. – 1999.
2. Голикова Е.В. Вода в дисперсных системах / Е.В. Голикова, Ю.М. Чернобережский; под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Химия, 1985. – С. 169.
3. Дерягин Б.В. Микрофлотация: водоочистка, обогащение / Б.В. Дерягин, С.С. Духин, Н.Н. Рулев. – М.: Химия, 1986. – 112 с.
4. Дерягин Б.В. Смачивающие пленки / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев. – М.: Наука, 1984. – 156 с.
5. Нейман Р.Э. Вода в дисперсных системах / Р.Э. Нейман; под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Химия, 1985. – С.188.
6. Свиридов В.В. Кинетика коагуляции полистирольного латекса в условиях отсутствия электростатического барьера / В.В. Свиридов, В.Ф. Чернышов, Е.А. Уласовец // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61, № 6. – С. 824–828.
7. Смолуховский М.Л. Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов. Коагуляция коллоидов / М.Л. Смолуховский. – ОНТИ, 1936.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – С. 464.
9. Цурупа Н.Н. Практикум по коллоидной химии / Н.Н. Цурупа. – М.: Высш. шк., 1963. – С. 184.
10. Чураев Н.В. / Н.В. Чураев // Коллоид. журн. – 1984. – Т. 46. – С. 302.
11. Müller J. Messung der Größenverteilung von Luftblasen bei der Flotation von Druckfarben aus Altpapiersuspensionen / J. Müller, A. Meinecke und L. Götsching // Wochenblatt für Papierfabrikation. – 1995. – N 1.

Уральский государственный  
лесотехнический университет

Поступила 01.11.04

*M.A. Ageev, V.V. Sviridov, N.L. Medyanik*

#### **Study of Printer's Ink Interaction with Air in Waste Paper Floatation**

The possibility of describing the interaction of printer's ink particle with the air bubble with the help of the DLFO theory is demonstrated. The influence of structural constituent of propping pressure on the elementary flotation act is quantitatively determined for the first time.